

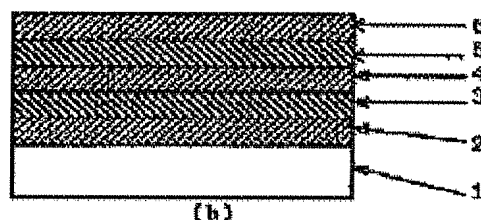
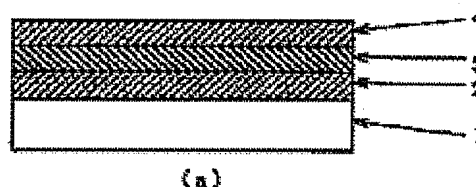
# TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND FORMATION OF TRANSPARENT ELECTRODE

**Patent number:** JP11070610  
**Publication date:** 1999-03-16  
**Inventor:** TAKAGI SATORU; SATO KAZUO; MIYAZAKI MASAMI; KAWAMURA ARINORI; NISHIMURA HIROMICHI  
**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** *G02F1/1343; B32B7/02; B32B9/00; B32B15/04; C03C17/36; H01B5/14; H01J9/02; H05B33/12; H05B33/26; H05B33/28; H01L51/52; G02F1/13; B32B7/02; B32B9/00; B32B15/04; C03C17/36; H01B5/14; H01J9/02; H05B33/12; H05B33/26; H01L51/50; (IPC1-7): H05B33/28; B32B9/00; B32B7/02; B32B15/04; C03C17/36; G02F1/1343; H01B5/14; H01J9/02*  
**- european:**  
**Application number:** JP19970194446 19970718  
**Priority number(s):** JP19970194446 19970718; JP19960198041 19960726; JP19970161611 19970618

Report a data error here

## Abstract of JP11070610

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance not only low specific resistance and durability but also minuscule electrode processability by adding ZnO to a transparent oxide layer to obtain an oxide layer containing In within a specific value range with respect to the sum total of Zn and In and forming a metal layer as an Ag-containing metal layer. **SOLUTION:** As a substrate 1, a glass plate, a resin film or the like is used. Transparent oxide layers 2, 4, 6 are oxide layers containing ZnO and containing In within a 9-98 atomic % range with respect to the sum total of Zn and In and enhanced in the durability against an alkali soln. or an acidic soln. Subsequently, since metal layers 3, 5 contain Ag and the transparent oxide layers contain ZnO, the crystallization of Ag is accelerated even under a low temp. film forming condition of 150 deg.C or lower and the lowering of the specific resistance of the Ag-containing metal layers and the reduction of the flocculation of Ag are prevented. By this constitution, low specific resistance can be easily realized and durability such as alkali resistance, humidity resistance or the like can be enhanced.



**Family list**6 family members for: **JP11070610**

Derived from 5 applications

- 1 TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND FORMATION OF TRANSPARENT ELECTRODE**  
**Inventor:** TAKAGI SATORU; SATO KAZUO; (+3) **Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD  
**EC:** **IPC:** G02F1/1343; B32B7/02; B32B9/00 (+26)  
**Publication info:** **JP11070610 A** - 1999-03-16
- 2 Transparent conductive film and forming method for transparent electrode**  
**Inventor:** TAKAGI SATORU (JP); SATO KAZUO (JP); **Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD (JP)  
(+3)  
**EC:** C23C14/08L; G02F1/1343B **IPC:** C23C14/08; G02F1/1343; C23C14/08 (+2)  
**Publication info:** **TW385375B B** - 2000-03-21
- 3 Transparent conductive film and process for forming a transparent electrode**  
**Inventor:** TAKAGI SATORU (JP); SATO KAZUO (JP); **Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD (US)  
(+3)  
**EC:** C23C14/08L; G02F1/1343B **IPC:** C23C14/08; G02F1/1343; C23C14/08 (+3)  
**Publication info:** **US6221520 B1** - 2001-04-24
- 4 Transparent conductive film and process for forming a transparent electrode**  
**Inventor:** TAKAGI SATORU (JP); SATO KAZUO (JP); **Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD (JP)  
(+3)  
**EC:** C23C14/08L; G02F1/1343B **IPC:** C23C14/08; G02F1/1343; C23C14/08 (+4)  
**Publication info:** **US6465117 B2** - 2002-10-15  
**US2001030170 A1** - 2001-10-18
- 5 TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD FOR FORMING TRANSPARENT ELECTRODE**  
**Inventor:** TAKAGI SATORU (JP); SATO KAZUO (JP); **Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD (JP); TAKAGI SATORU (JP); (+4)  
(+3)  
**EC:** C23C14/08L; G02F1/1343B **IPC:** C23C14/08; G02F1/1343; C23C14/08 (+7)  
**Publication info:** **WO9804406 A1** - 1998-02-05

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 ( J P )

# (12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平11-70610

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
B32B 9/00		B32B 9/00 A
7/02	104	7/02 104
15/04		15/04 Z
C03C 17/36		C03C 17/36
G02F 1/1343		G02F 1/1343

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全13頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-194446	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月18日	(72) 発明者	高木 悟 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-198041	(72) 発明者	佐藤 一夫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平8(1996) 7月26日	(72) 発明者	宮崎 正美 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )	(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平9-161611		
(32) 優先日	平9(1997) 6月18日		
(33) 優先権主張国	日本 ( J P )		

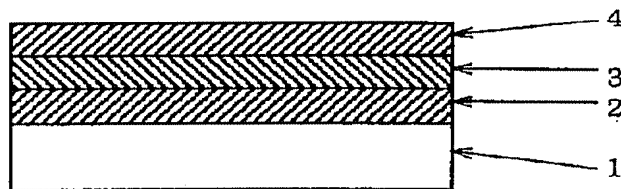
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電膜、および透明電極の形成方法

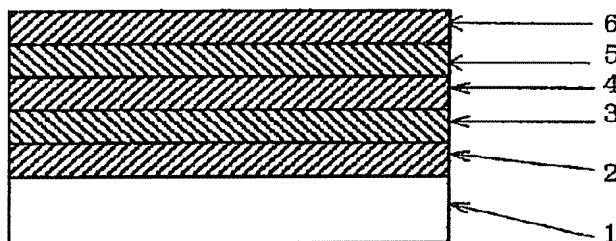
(57) 【要約】

【課題】 低比抵抗で、耐久性に優れ、微細電極加工性能に優れた透明導電膜と透明電極形成方法の提供。

【解決手段】 基体1側から、透明酸化物層2、4とAgを含有する金属層3がこの順に(2n+1)層(nは1以上の整数)積層され、透明酸化物層2、4が、ZnOを含み、かつInを、ZnとInとの総和に対して9~98原子%の範囲で含有する酸化物層である透明導電膜および透明電極の形成方法。



(a)



(b)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基体側から、透明酸化物質層と金属層がこの順に  $(2n+1)$  層 ( $n$  は 1 以上の整数) 積層されてなる透明導電膜において、

透明酸化物質層は、 $ZnO$  を含み、かつ  $In$  を、 $Zn$  と  $In$  との総和に対して  $9 \sim 98$  原子% の範囲で含有する酸化物質層であり、金属層は、 $Ag$  を含有する金属層であることを特徴とする透明導電膜。

【請求項 2】透明酸化物質層の少なくとも 1 層が、 $In_2O_3$  を主成分とする膜と  $ZnO$  を主成分とする膜との多層膜からなる層である請求項 1 記載の透明導電膜。

【請求項 3】基体から最も離れた透明酸化物質層が、 $In_2O_3$  を主成分とする膜と  $ZnO$  を主成分とする膜との多層膜からなる層であって、基体から遠ざかる方向にある膜ほど  $In$  の含有量が増加するように膜を重ねた多層膜からなる層である請求項 1 または 2 記載の透明導電膜。

【請求項 4】基体に最も近い透明酸化物質層が、 $In_2O_3$  を主成分とする膜と  $ZnO$  を主成分とする膜との多層膜からなる層であって、基体に近づく方向にある膜ほど  $In$  の含有量が増加するように膜を重ねた多層膜からなる層である請求項 1 または 2 記載の透明導電膜。

【請求項 5】透明酸化物質層の少なくとも 1 層が、 $In_2O_3$  と  $ZnO$  との混合酸化物質を含む層である請求項 1 記載の透明導電膜。

【請求項 6】基体から最も離れた透明酸化物質層が、 $In_2O_3$  と  $ZnO$  との混合酸化物質を含む層であって、基体から遠ざかる方向に行くにしたがって、膜厚方向に  $In$  含有量が増加する傾斜組成を有する層である請求項 1 または 5 記載の透明導電膜。

【請求項 7】基体に最も近い透明酸化物質層が、 $In_2O_3$  と  $ZnO$  との混合酸化物質を含む層であって、基体に近づく方向に行くにしたがって、膜厚方向に  $In$  含有量が増加する傾斜組成を有する層である請求項 1 または 5 記載の透明導電膜。

【請求項 8】透明酸化物質層の少なくとも 1 層が、 $In_2O_3$  と  $ZnO$  との混合酸化物質を含む層、または、 $In_2O_3$  を主成分とする膜と  $ZnO$  を主成分とする膜との多層膜からなる層であって、当該透明酸化物質層が  $Ag$  を含有する金属層と接する部分において、 $Zn$  を  $Zn$  と  $In$  との総和に対して  $50$  原子% 以上含有する酸化物質層である請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の透明導電膜。

【請求項 9】透明酸化物質層の少なくとも 1 層が  $In_2O_3$  を主成分とする膜と  $ZnO$  を主成分とする膜との多層膜からなる層であって、 $ZnO$  を主成分とする膜が  $Ga$  を含有する請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項記載の透明導電膜。

【請求項 10】金属層の少なくとも 1 層が、 $Ag$  と他の金属との合金膜からなる層である請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項記載の透明導電膜。

【請求項 11】金属層の少なくとも 1 層が、 $Ag$  を含有する金属層と他の金属からなる金属層との多層膜からなる層である請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項記載の透明導電膜。

【請求項 12】金属層の少なくとも 1 層が、 $Ag$  と他の金属とからなり、層の厚さ方向に  $Ag$  濃度が変化する傾斜組成を有する層である請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項記載の透明導電膜。

【請求項 13】他の金属が、 $Au$  および／または  $Pd$  である請求項 10、11 または 12 記載の透明導電膜。

【請求項 14】基体上に請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項記載の透明導電膜を形成した後、水素イオン濃度が  $0.01 \sim 9 M$  の酸性水溶液を用いてエッチングすることによりパターンニングする透明電極の形成方法。

【請求項 15】酸性水溶液として、 $Ag$  に対して酸化作用を有する酸化剤が添加された酸性水溶液を用いる請求項 14 記載の透明電極の形成方法。

【請求項 16】薄膜トランジスタ型液晶ディスプレイのソース電極、ドレイン電極、および画素電極が請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項記載の透明導電膜で形成された液晶ディスプレイ用電極配線付き基板。

【請求項 17】基体上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜および半導体層を形成した後、請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項記載の透明導電膜を形成し、次いで、該透明導電膜をエッチング加工することによりソース電極および画素電極と一体化したドレイン電極を形成することを特徴とする液晶ディスプレイ用電極配線付き基板の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶ディスプレイ (LCD) などに使用される透明導電膜、および透明電極の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、LCD 用電極として  $In$  と  $Sn$  との混合酸化物質 (以下、 $InSnO_y$  という) 膜が広く用いられている。特に、STN 型のカラー LCD においては、その高精細化、大画面化に伴い、液晶駆動用透明電極の線幅もより細く、また長い形状のものが必要となってきた。このため、シート抵抗  $3 \Omega / \square$  以下のきわめて低抵抗の透明導電膜が必要とされる。このシート抵抗を達成するためには、透明導電膜の厚膜化 ( $300 nm$  以上) または低比抵抗化 ( $100 \mu \Omega \cdot cm$  以下) をはかる必要がある。

【0003】しかし、厚膜化は、1) 透明導電膜の成膜コストが増加すること、2) 電極パターンニングの困難さが増加すること、3) 透明電極の有無による段差が大きくなり、液晶の配向制御が困難になるなどの問題が生じるため、限界がある。一方、 $InSnO_y$  膜自体を低比抵抗化する方法も検討されているが、 $100 \mu \Omega \cdot cm$

m以下の低抵抗  $\text{InSn}$ ,  $\text{O}$ , 膜を安定して生産する方法はまだ確立されていない。

【0004】他方、 $100\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の低抵抗透明導電膜を容易に得る方法としては、 $\text{Ag}$ 層を  $\text{InSn}$ ,  $\text{O}$ , 層で挟んだ  $\text{InSn}$ ,  $\text{O}$ , /  $\text{Ag}$  /  $\text{InSn}$ ,  $\text{O}$ , という構成が知られている。しかし、この構成も低比抵抗ではあるが、室内放置により膜剥離と思われる白色欠点を生じてしまうほど耐久性が不十分である。また、酸性水溶液を用いたエッチングによる電極加工の際にも、サイドエッチングが進行し、パターンエッジ部に剥離が見られるなど、その加工性は不十分である。

【0005】このため、 $\text{InSn}$ ,  $\text{O}$ , /  $\text{Ag}$  /  $\text{InSn}$ ,  $\text{O}$ , 構成の基板は低抵抗が容易に得られる利点を有しながら、 $\text{LCD}$ 用透明導電基板としてはこれまで実用化されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、 $\text{LCD}$ などに使用される、低比抵抗で、耐久性に優れ、微細電極加工性能に優れた透明導電膜、および透明電極の形成方法の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、基体上に、基体側から、透明酸化物層と金属層とがこの順に  $(2n+1)$  層 ( $n$  は 1 以上の整数) 積層されてなる透明導電膜において、透明酸化物層は、 $\text{ZnO}$  を含み、かつ、 $\text{In}$  を、 $\text{Zn}$  と  $\text{In}$  との総和に対して 9 ~ 98 原子% の範囲で含有する酸化物層であり、金属層は、 $\text{Ag}$  を含有する金属層であることを特徴とする透明導電膜を提供する。

【0008】図 1 (a) に  $n=1$  の場合、図 1 (b) に  $n=2$  の場合の本発明の透明導電膜の断面図を示す。1 は基体、2、4、6 は透明酸化物層、3、5 は  $\text{Ag}$  を含有する金属層である。透明酸化物層 2、4、6 は、 $\text{ZnO}$  を含み、かつ、 $\text{In}$  を、 $\text{Zn}$  と  $\text{In}$  との総和に対して 9 ~ 98 原子% の範囲で含有する酸化物層である。 $\text{In}$  の含有割合は、特に 45 ~ 95 原子% が好ましい。

【0009】本発明は、透明酸化物層が  $\text{ZnO}$  を含有するため、従来の  $\text{InSn}$ ,  $\text{O}$ , 膜を用いた場合に比較して、 $150^\circ\text{C}$  以下の低温成膜条件下においても、 $\text{Ag}$  の結晶化を促し、 $\text{Ag}$  を含有する金属層 (以下、 $\text{Ag}$  層という) の低抵抗化と  $\text{Ag}$  の凝集現象を防止するだけでなく、 $\text{ZnO}$  を含んだ酸化物層と  $\text{Ag}$  層との界面の付着力が向上し、その結果、耐湿性と酸性水溶液による微細電極パターンの加工性 (以下、パターニング性という) が著しく向上する。

【0010】この際、 $\text{Ag}$  層と  $\text{ZnO}$  成分の富なる層が接するように構成することが好ましい。特に、 $\text{Ag}$  層と接する酸化物層において、 $\text{Ag}$  層と接する部分においては、 $\text{Zn}$  を  $\text{Zn}$  と  $\text{In}$  との総和に対して 50 原子% 以上含有することが好ましい。この場合、 $\text{Zn}$  が 100 原子%、すなわち  $\text{Ag}$  層と接する部分が  $\text{In}$  を含まない  $\text{Zn}$

$\text{O}$  となってもよい。 $\text{Ag}$  層と接する部分の厚さは、1 nm 以上、特に 5 nm 以上とすることが好ましい。

【0011】また、酸化物層が、 $\text{In}$  を、 $\text{Zn}$  と  $\text{In}$  との総和に対して 9 ~ 98 原子% の範囲で含有するため、前述の  $\text{ZnO}$  が有する優れた特徴に加え、アルカリ溶液や酸性溶液に対する耐久性が向上する。

【0012】本発明における基体 1 としては、ガラス板、樹脂製フィルムなどが使用される。また、図 2 に示すような基体も使用される。図 2 に、図 1 の基体 1 に相当するカラー  $\text{LCD}$  用の基板を示す。39 はガラス基板、7 はカラー画素となるカラーフィルタ層、8 は透明樹脂保護層、9 は無機中間層である。透明樹脂保護層 8 は、カラーフィルタ層を保護、平滑化する。無機中間層 9 は、透明樹脂保護層 8 と透明導電膜との密着性を高めるためのもので、シリカ、 $\text{SiN}$ , などが用いられる。

【0013】透明酸化物層の少なくとも 1 層は、1)  $\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZnO}$  との混合酸化物からなる層、または、2) 図 3 に示すように、 $\text{In}_2\text{O}_3$  を主成分とする膜 10 と  $\text{ZnO}$  を主成分とする膜 11 との多層膜からなる層である。実用的には、すべての透明酸化物層は 1) または 2) のいずれかのタイプで統一されることが望ましい。

【0014】透明酸化物層が多層膜からなる層である場合、透明酸化物層 2 の総膜厚が 10 ~ 200 nm で、総膜厚に対して  $\text{In}_2\text{O}_3$  を主成分とする膜 10 の合計の膜厚比が 5 ~ 95 % であることが好ましい。透明酸化物層 4、6 についても同様である。こうした構成とすることによって、耐湿性やパターニング性が損なわれずに、耐アルカリ性が向上する。特に、45 ~ 95 % であることが好ましい。なお、本明細書において「膜厚」は幾何学的膜厚を意味する。

【0015】基体から最も離れた透明酸化物層 6 として、a) 図 4 (a) に示すような  $\text{In}_2\text{O}_3$  を主成分とする膜と  $\text{ZnO}$  を主成分とする膜との多層膜からなる層であって、基体から遠ざかる方向にある膜ほど  $\text{In}$  の含有量 ( $\text{Zn}$  と  $\text{In}$  との総和に対する  $\text{In}$  の割合) が増加するように膜を重ねた多層膜からなる層とすること、または、b) 図 4 (b) に示すような  $\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZnO}$  との混合酸化物層であって、基体から遠ざかる方向に行くにしたがって、膜厚方向に  $\text{In}$  含有量が増加する傾斜組成を有する層とすることが好ましい。なお、図 4

(b) は透明酸化物層 6 の  $\text{In}$  の含有量が、基板から遠ざかる方向で増加する様子を示している。

【0016】図 4 において、12 は酸化物膜 13 よりも  $\text{In}$  の含有量が少ない膜、13 は酸化物膜 12 よりも  $\text{In}$  の含有量が多い膜、14 は  $\text{In}$  の含有量が 50 原子% 未満の部分、40 は  $\text{In}$  の含有量が 50 原子% 以上の部分である。

a) または b) の構成とすることで、アルカリ溶液や酸性溶液に対する腐食・耐久性に優れる。

【0017】a) の場合の作成例としては、基体側から ZnO を主成分とする膜と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とする膜をこの順で積層し、基体から遠ざかる方向に行くほど、ZnO を主成分とする膜厚に対する In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とする膜の膜厚比を増加させ、かつ最上層を In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とする膜とすればよい。

【0018】b) の場合の作成例としては、ZnO を主成分とするターゲットと In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とするターゲットとを同時にスパッタリングし、基体から遠ざかる方向で In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成比が増加するようにそれぞれのターゲットのスパッタリング電力を変化させることで実現できる。また、いくつかの ZnO と In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との組成比の異なる混合酸化物ターゲットを、基体から遠ざかる方向で In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成比が増加するような順番で、順次スパッタリングすることによっても実現できる。

【0019】また、基体に最も近い透明酸化物層 2 として、c) 図 4 (c) に示すような In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とする膜と ZnO を主成分とする膜との多層膜からなる層であって、基体に近づく方向にある膜ほど In の含有量が増加するように膜を重ねた多層膜からなる層とすること、または、d) 図 4 (d) に示すような In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と ZnO との混合酸化物層であって、基体と近づく方向に行くにしたがって、膜厚方向に In 含有量が増加する傾斜組成を有する層とすることが好ましい。なお、図 4

(d) は透明酸化物層 2 の In の含有量が基板に近づく方向で増加する様子を示している。c) または d) の構成とすることで、アルカリ溶液や酸性溶液に接触したときの付着力が著しく向上する。

【0020】a) ~ d) の構成とした場合、該透明酸化物層の膜厚は、色調および可視光透過率の観点から、10 ~ 200 nm が好ましい。また、a) ~ d) の構成においては、ZnO を主成分とする膜の膜厚に対する該膜上の In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とする膜の膜厚比が 1 以上の部分の合計の膜厚 (例えば、最上の酸化物層 6 を基板側から、a) ZnO (7 nm) / b) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 nm) / c) ZnO (5 nm) / d) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 nm) / e) ZnO (3 nm) / f) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 nm) とした場合、c) ~ f) の合計膜厚)、または、In 含有量が 50 原子%を超える部分の膜厚は、パターンニング性および耐アルカリ性の観点から、5 ~ 50 nm が好ましい。5 nm 未満では耐アルカリ性が優れず、50 nm 超ではパターンニング性が低下するためである。

【0021】特に、a) または b) の構成において、基体から最も離れた透明酸化物層 6 の下層部分 12 または 14 が In 含有量が 50 ~ 90 原子%で、かつ上層部分 13 または 40 が In の含有量が 90 原子%以上で、かつ上層部分 13 または 40 の膜厚が 5 ~ 50 nm であることが耐アルカリ性、パターンニング性の観点から好ましい。

【0022】本発明において、ZnO を主成分とする膜

を形成する場合、該膜は Ga を含有することが好ましい。具体的には Ga を含有する ZnO が好ましい。絶縁物である ZnO に Al などの 3 価のドーパントを添加すると導電性を示すが、Ga を添加したものが最良の導電性と可視光透過率を示す。

【0023】また、ZnO の成膜法として、量産性の高い直流スパッタリングを想定した場合、Zn 金属もターゲットとして使用できるが、成膜条件のマージンが狭い難点がある。Zn に Ga を添加することで ZnO ターゲットからの直流スパッタリングが可能となり、その成膜条件のマージンもきわめて広がる。

【0024】Ga の含有割合は、Zn と Ga との総和に対して 1 ~ 15 原子%であることが好ましい。1 % 原子未満では成膜速度が遅くなり、ドーパ量が 15 原子%超では可視光透過率が低くなる。

【0025】本発明における金属層の 1 層以上は、1) Ag と他の金属との合金膜からなる層、2) Ag 層と他の金属層とからなる多層構成の層、または、3) Ag と他の金属とからなり、層の厚さ方向に Ag 濃度が増加する傾斜組成を有する層、とすることが好ましい。

【0026】上記 2) の場合、例えば、他の金属層が、透明酸化物層との界面に介在するように構成することも好ましい。この場合、界面は複数あるが、少なくとも 1 つの界面に介在するように構成する。

【0027】金属層を、上記のように、1) 合金層、2) 多層構成層、または 3) 傾斜組成膜とすることで、低抵抗、高い可視光透過性を損なわずに、Ag の凝集現象による耐湿性低下を改善しうる。

【0028】上記 1) ~ 3) のいずれの場合でも、金属層 (図 5、図 6 の 3、5 に相当) のそれぞれの厚さは、3 ~ 20 nm であることが好ましい。3 nm 未満ではシート抵抗が高くなり、20 nm 超では可視光透過率が低下する。

【0029】他の金属としては、抵抗の低下、透過率の向上、耐久性の向上を満足できるという理由から、Pd、Au、Cu、Zn、Sn、Ti、Zr、V、Ni、Cr、Pt、Rh、Ir、W、Mo、および Al からなる群から選ばれる 1 種以上の金属が好ましい。特に、他の金属が、Au および / または Pd であることが好ましい。Au や Pd の添加によって、Ag の凝集現象を防止し、耐久性の高い Ag 膜が得られる。

【0030】他の金属として、Pd を例に挙げて上記 1) ~ 3) の金属層の構成を具体的に説明する。上記 1) の構成としては、Ag と Pd との合金膜からなる層 (PdAg 合金層という) を用いる。PdAg 合金層中では、Ag 中に Pd が均一に存在している。この場合、PdAg 合金層における Pd の含有割合は、Ag との総和に対して、0.1 ~ 5.0 原子%であることが好ましい。0.1 原子%未満では耐久性が不十分となり、5.0 原子%超では可視光透過率の低下および抵抗の上昇を

もたらず。

【0031】上記2)の構成としては、図5(a)に示すように、透明酸化物層2、4とAg層16との界面に、Pd層(介在層)15、17が介在する。この場合、介在層15、17の厚さの範囲は、0.1~3nmが好ましい。この厚さで介在すると、前記1)のPdを添加する効果と同様の効果が得られる。介在層の厚さが0.1nm未満では耐久性が不十分となり、3nm超では可視光透過率が低下する。特に、0.1~1nmが好ましい。また、上記2)の構成として、図6(a)に示すように、Ag層22とPd層21との多層構成としてもよい。この場合、各Pd層21の厚さを0.1~3nm、各Ag層22の厚さを1~20nmとすることが好ましい。

【0032】上記3)の構成としては、図5(b)、または図6(b)に示すように、層の厚さ方向にAg濃度が増加する傾斜組成を有する層を用いる。この場合、Pd濃度が高くなるPdリッチ層18、20が介在する構成や、図6(b)に示すように、Agリッチ層19とPdリッチ層18、20、23、24の多層構成などが用いられる。

【0033】Pdリッチ層18、20、23、24とは、図5(b)に示すように、AgとPdとの総和に対してPdが50原子%以上であるような層である。Pdリッチ層の厚さは、0.1nmでは耐久性が不十分となり、3nm超では可視光透過率が低下する傾向にあることから、0.1~3nmの厚さが適当である。

【0034】透明導電膜を構成するそれぞれの層の厚さを前述の範囲内で選択することによって、光学的干渉効果による透過率、色調の調整やシート抵抗値の調整ができる。本発明の(2n+1)層(nは1以上の整数)積層されてなる透明導電膜の構成の具体例としては、a)基体/透明酸化物層(5~30nm)/金属層(5~20nm)/透明酸化物層(30~50nm)、b)透明酸化物層(30~50nm)/金属層(5~20nm)/透明酸化物層(80~120nm)/金属層(5~20nm)/透明酸化物層(30~50nm)などがある。

【0035】本発明の透明導電膜は、低シート抵抗、高可視光透過率、高耐久性を示すが、さらに特性を向上させるために、成膜後100~300℃の加熱処理を施してもよい。この熱処理によって、酸化物層およびAg層の結晶化、安定化を促し、より低い抵抗とより高い可視光透過率が得られ、耐熱性も向上する。

【0036】本発明の透明導電膜は、3Ω/□以下の低い抵抗が容易に得られることから、LCDをはじめとし、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、プラズマディスプレイ、または、エレクトロクロミック素子などの低抵抗を必要とする電子ディスプレイの透明電極膜として最適である。特に、単純マトリックス型LCDにお

いては、本発明の透明導電膜を用いることによって、表示面積の大型化、クロストーク低減などの表示品位向上に優れた効果を発揮する。

【0037】本発明は、また、基体上に前記の透明導電膜を形成した後、水素イオン濃度が0.01~9Mの酸性水溶液を用いてエッチングすることによりパターンニングする透明電極形成方法を提供する。本発明の透明電極の形成方法を用いることにより、サイドエッチング量5μm以下のパターンニングが可能となり、微細な寸法精度が要求されるLCDなどの各種ディスプレイ用透明導電基板の透明電極として好適である。

【0038】第一のパターンニング方法として、図1に示すような透明導電膜上にフォトリソグラフィ法により所望のレジストパターンを形成した後、水素イオン濃度0.01~9M(mol/l)の酸性水溶液を用いてエッチングすることでパターンニングを行うことが挙げられる。該水素イオン濃度範囲でも、サイドエッチング量が5μm以下となる濃度範囲が好ましい。水素イオン濃度0.01M未満の酸性水溶液では、エッチングがほとんど進まず、水素イオン濃度9M超の酸性水溶液では、エッチング速度が速くなり制御困難となったり、サイドエッチング量も5μmを超えて大きく進行してしまう。

【0039】酸性水溶液としては、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、塩化第二鉄を主成分とする水溶液などが挙げられる。特に、エッチング速度が大きく、サイドエッチングが小さいという理由から、塩酸または臭化水素酸を主成分とする酸性水溶液が好ましい。

【0040】また、Ag層を効率よくエッチングできるという理由から、前述の酸性水溶液に、Agよりも酸化還元電位が貴なる(Agに対して酸化作用を有する)酸化剤を添加することが好ましい。酸化剤の添加でAgの溶解速度を高めることができ、より良好なパターンニング性が得られる。また、酸化剤の添加は、酸化インジウムを効率的に溶解するという点からも効果がある。酸化剤としては、亜硝酸、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、ヨウ素酸カリウム、硝酸第二セリウムアンモニウム、塩化第二鉄などが挙げられる。特に、塩化第二鉄が好ましい。

【0041】この場合、酸性水溶液に酸化剤を添加し、水素イオン濃度が0.01~9Mでありかつ酸化剤濃度が0.0001~1.5Mであるようにすることが好ましい。この濃度範囲外では、Ag層のエッチングが進行しにくくなり、エッチング残渣が生じたり、サイドエッチング量が5μmを超えて大きくなったりする。あるいは、エッチング速度が速くなり制御困難となる。

【0042】特に、制御しやすいエッチング速度が得られることとサイドエッチングが小さいという理由から、塩化第二鉄と塩酸、あるいは塩化第二鉄と臭化水素酸を主成分とする酸性水溶液が好ましい。具体的には、サイ

ドエッチング量が 2 ~ 4  $\mu\text{m}$  と非常に良好なパターンニング性が得られるという理由から、塩化第二鉄が 0. 0 1 ~ 1. 5 M に対して塩酸が水素イオン濃度で 0. 1 ~ 5 M となる組合せ、または塩化第二鉄が 0. 0 0 0 5 ~ 0. 5 M に対して臭化水素酸が水素イオン濃度で 3 ~ 9 M となる組合せなどが好ましい例として挙げられる。

【0 0 4 3】それぞれの膜構成に応じて、適宜、酸および酸化剤の濃度を最適化して使用することが好ましいが、酸化物層として、例 4、6、1 9 に示すような酸化亜鉛リッチな酸化物を用いた場合には、酸のみでも良好なパターンニングが可能となる。一方、酸のみでは溶解しにくい酸化インジウムリッチな酸化物を用いた膜をパターンニングする場合には、酸化インジウムを溶解しやすいという理由からも上記の範囲内で酸化剤を添加することが好ましい。

【0 0 4 4】本発明においては、酸性水溶液として、ハロゲンイオンを含有する酸性水溶液を用い、エッチングした後、ハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液またはチオ硫酸ナトリウムの水溶液に浸漬するが好ましい。こうした処理によって、図 7 に示すようなエッチング残渣 2 5 を効果的に除去できる。

【0 0 4 5】これは、エッチングの際の反応生成物などのエッチング残渣を過剰のハロゲンイオンの存在する溶液に浸漬すると溶解平衡が崩れ、エッチング残渣が速やかにハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液中に溶解するためと思われる。また、チオ硫酸ナトリウムの水溶液に浸漬すると、ハロゲン化銀などのエッチング残渣が速やかに溶解するためと思われる。

【0 0 4 6】ハロゲンイオンを含有する酸性水溶液としては、H C l、H B r、H I、塩化第二鉄水溶液などが挙げられ、ハロゲン化アルカリ金属塩としては、N a C l、K C l、N a B r などが挙げられる。ハロゲン化アルカリ金属塩の濃度としては、エッチング残渣の確実な除去という点で 0. 5 M 以上とすることが好ましい。また、チオ硫酸ナトリウムの濃度としては 0. 1 ~ 3 M が好ましい。

【0 0 4 7】本発明における第二のパターンニング方法としては、図 8 に示すように、基体上に、アルカリ溶液または有機溶媒に可溶なレジストを用いて所望のパターンを形成し、次いで前記の透明導電膜を形成し、その後、アルカリ溶液または有機溶媒により該透明導電膜の不要な部分をレジストごと剥離する方法が挙げられる。

【0 0 4 8】アルカリ溶液または有機溶媒に可溶なレジスト 2 6 としては、感光性材料を含んだノボラック樹脂をエチレングリコールモノエチルエーテルモノアセテート等の有機溶媒に溶かしたものなどが挙げられる。剥離液のアルカリ溶液としては、N a O H を溶液に対して 0. 5 ~ 3 重量% 含んだアルカリ水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウムを溶液に対して 2 ~ 3 重量% 含んだアルカリ水溶液、あるいは、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンとフ

エノールとアルキルベンゼンスルホン酸とからなる有機アルカリ溶液などが挙げられる。

【0 0 4 9】剥離液の有機溶媒としては、イソプロパノール、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、トリクロロエチレンなどの有機溶媒が挙げられる。レジスト、剥離液ともに、透明導電膜や基体にダメージを与えないものであれば、特に限定されない。レジストパターン形成後の透明導電膜の成膜方法としては、レジストへの熱的なダメージを避けるために、1 5 0  $^{\circ}\text{C}$  以下の基板温度で成膜することが好ましい。

【0 0 5 0】前述の第一のパターンニング方法の特徴としては、成膜後の任意の電極パターンが形成できること、成膜の際にレジストからの脱ガスによる膜特性劣化がないことが挙げられる。一方、第二のパターンニング方法は、煩雑なエッチング液組成やエッチング条件の最適化は必要ないこと、酸との反応生成物などのエッチング残渣も少なく、高いパターンニング精度と良好なパターン形状が得られるという特徴を有する。

【0 0 5 1】本発明の透明導電膜および透明電極形成方法は、図 9 に示すような薄膜トランジスタ (T F T) 型 L C D にも応用できる。図 9 において、2 7 はゲート電極、2 8 はゲート絶縁膜、2 9 は半導体層、3 0 は画素電極、3 1 はドレイン電極、3 2 はソース電極、3 3 は画素電極一体化ドレイン電極、3 4 はソース電極である。

【0 0 5 2】本発明は、T F T 型 L C D のソース電極、ドレイン電極、および画素電極が前記の透明導電膜で形成された L C D 用電極配線付き基板を提供する。本発明は、また、基体上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜および半導体層を形成した後に、前記の透明導電膜を形成し、次いで、該透明導電膜をエッチング加工することによりソース電極および画素電極と一体化したドレイン電極を形成することを特徴とする L C D 用電極配線付き基板の形成方法を提供する。

【0 0 5 3】前記の透明導電膜をソース電極 3 2、かつドレイン電極 3 1、かつ画素電極 3 0 として用いることによって、ソース、ドレイン、画素電極の一括成膜、および一括パターンニングが可能となり、生産性向上や欠陥の低減に優れた効果を発揮する。

【0 0 5 4】

【実施例】図 2 に示すような、ガラス基板 3 9、およびカラーフィルタ層 7、およびカラーフィルタの保護と平滑化のためのアクリル系透明樹脂保護層 8、シリカ膜からなる無機中間層 9 をあらかじめ形成した基体 1 上に、表 1 ~ 2 の例 1 ~ 1 8 (いずれも実施例) および例 1 9 ~ 2 0 (いずれも比較例) に示すような構成の透明導電膜を直流スパッタリングにより形成した。

【0 0 5 5】 $\text{In}_2\text{O}_3$  を主成分とする膜を形成する際には、 $\text{Sn}$  を 1 0 原子% 含む  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、(「 $\text{Sn}$  を 1 0 原子% 含む  $\text{In}_2\text{O}_3$ 」を以下「I T O」という) 焼結



体ターゲットを用い、3体積%酸素を含んだArガス3mTorrの雰囲気中で成膜した。ZnOを主成分とする膜を形成する際には、Gaを5原子%含むZnO（「Gaを5原子%含むZnO」を以下「GZO」という）焼結体ターゲットを用い、Arガス3mTorrの雰囲気中で成膜した。

【0056】酸化物層を多層構成とする場合には、ITO層とGZO層を交互に積層し、Ag層と接する部分には、GZO層を配置するように、かつ最上層酸化物層の最上部には、ITO層を配置するように積層した。

【0057】混合酸化物を形成する際にはInとZnの原子比が4:6（表では、混合1と記述）、8:2（表では、混合2と記述）、9:1（表では、混合3と記述）となる各種混合酸化物の焼結体ターゲットを用い、3体積%酸素を含んだArガス3mTorrの雰囲気中で成膜した。また、表中の多層1は、ITOの膜厚を約3nm、GZOの膜厚を約7nmとし、多層2は、ITOの膜厚を約7nm、GZOの膜厚を約3nmとした。そして、多層1、多層2とも、ア) 基体と金属層との間では、基体/ITO/GZO/.../ITO/GZO/金属層、イ) 金属層と金属層との間では、金属層/GZO/ITO/.../ITO/GZO/金属層、ウ) 最外の金属層上では、金属層/GZO/ITO...GZO/ITOとなるように交互に積層した。

【0058】金属層は、Pd、Au、Ag、1原子%のPdを含むAg合金（1%PdAg）、または1原子%のAuを含むAg合金（1%AuAg）の各種ターゲットを用い、Arガス3mTorrの雰囲気中で成膜した。それぞれの膜の膜厚は、スパッタリング電力および成膜時間により調整した。表中のPdリッチ層、およびAgリッチ層は、PdターゲットとAgターゲットとを同時にスパッタリングし、酸化物層との界面でPd組成比が高くなり（50%以上）、金属膜の中心部でAg組成比が高くなるように（50%以上）、それぞれのターゲットのスパッタリング電力を変化させ、Pdリッチ層の厚さが約1nmとなるように作製した。

【0059】また、成膜後に大気中で、250℃×30分間の熱処理を行った場合を熱処理「有り」とし、行わなかった場合を「無し」として表に示した。また、表中の( )内の数字は膜厚(nm)である。

【0060】表1と表2の例1～20に示すサンプルについて、1) 抵抗、2) 可視光透過率、3) パターニング性、4) 耐湿性、5) 耐アルカリ性を評価した。なお、3) パターニング性、4) 耐湿性、5) 耐アルカリ性の評価方法は表3に示す。

【0061】パターニングは、表1、表2に示すそれぞれの透明導電膜上に、レジストを塗布し、フォトリソグラフィ法によりライン幅130μm、スペース幅20μmのストライプ状のレジストパターンを形成した後、次に示すエッチング液により行った。すなわち、例4、

6、19については、酸性水溶液と酸化剤とを兼ねた塩化第二鉄のエッチング液を用い、それぞれについて、水素イオン濃度が0.01～6Mの範囲から最適な濃度を決定した後に行い、また、それ以外の例については、塩酸（酸性水溶液）と塩化第二鉄（酸化剤）とからなるエッチング液を用い、それぞれについて、水素イオン濃度が0.1～5M、かつ酸化剤濃度が0.01～1.5Mの範囲から最適な組成濃度を決定した後に行った。結果は表1、2に示されるとおりである。

10 【0062】次に、エッチング液の有効な組成範囲を詳細に調べるために、透明導電膜を各種組成のエッチング液を用いてパターニングした。すなわち、例1の透明導電膜上に、前記同様にレジストパターンを形成した後、表4に示す各種組成のエッチング液を用いてパターニング性を評価した。結果は表4に示すとおりである。各種組成のエッチング液による同様のパターニング性評価を例2～18について行ったところ、例1の場合と同様の結果が得られた。さらに、例4については表5に示した各種濃度のエッチング液を用いて行った。結果は表5に示すとおりである。各種組成のエッチング液による同様のパターニング性評価を例6および19について行ったところ、例4の場合と同様の結果が得られた。一方、例20については、表4および5に示す各種組成のエッチング液でパターニングを試みたが、いずれの場合も良好なパターニング性は得られなかった。

【0063】なお、表5中の濃度は水素イオン濃度を示す。また、表4、表5に示す◎はサイドエッチング量が4μm以下、○はサイドエッチング量が4μm超5μm以下、×はサイドエッチング量が5μm超を意味する。

30 【0064】表4、表5に示すように、エッチャントの組成は、最適の酸濃度よりも低い濃度の領域では、エッチング速度が低下し、サイドエッチング量も増加する。最適の酸濃度よりも高い濃度の領域では、エッチング速度が必要以上に速くなり、サイドエッチング量も大きくなる。酸化剤については、最適の酸化剤濃度よりも低い濃度の領域では、Ag層の溶解が進みにくく、サイドエッチング量も増加し、最適の酸化剤濃度よりも高い濃度の領域でも、サイドエッチング量が増加する傾向にあった。

40 【0065】特に、塩化第二鉄を含んだ酸性水溶液を用いてエッチングした後、5Mのハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液に浸漬したものと、しないものとでエッチング残渣の除去効果を比較したところ、ハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液に浸漬したものは良好な結果が得られた。また、同様に、エッチング後、上記ハロゲン化アルカリ金属塩の水溶液に代えて、1Mのチオ硫酸ナトリウムの水溶液に浸漬した場合も良好な結果が得られた。

50 【0066】本発明の透明導電膜の諸性能を表1、2に示す。例1～14、例19～20に示す透明酸化物とAg層との3層膜構成において、抵抗3～4Ω/□、可視

光透過率 7 4 ~ 7 6 % の透明導電膜が得られ、例 1 5 ~ 1 8 に示す 5 層膜構成においては、抵抗  $2 \Omega / \square$  程度、可視光透過率 7 3 % 程度の透明導電膜が得られた。また、成膜後の熱処理によっても、可視光透過率の向向、低抵抗化が図れた。

【0067】例 1 ~ 1 9 に示す透明導電膜を用いた場合では、シャープなパターンエッジ形状を有し、エッチング残渣もほとんど見られず、サイドエッチング量も  $2 \sim 4 \mu\text{m}$  程度と良好なパターニング性が得られた。耐湿性についても、直径 0. 5 mm 以上の輝点（欠点）の発生は見られず良好な性能が得られた。

【0068】例 1 9 に示す  $\text{In}_2\text{O}_3$  を含まない酸化物膜を使った構成の耐アルカリ性は、必ずしも充分ではない。耐アルカリ性は、 $\text{ZnO}$  に対する  $\text{In}_2\text{O}_3$  の混合比が増えるほど、または  $\text{GZO}$  層に対する  $\text{ITO}$  層の膜厚の比が増加するほど向上する。ただし、 $\text{In}_2\text{O}_3$  の成分比が 9 8 原子% を超えると、または、 $\text{ITO}$  層の膜厚の比が 9 5 % を超えるとパターニング性、耐湿性が低下する。

【0069】例 7、8、1 4、1 6、1 7、1 8 に示すように、最上酸化物層の最上部を  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、成分が多い層とすることで、膜表面からのアルカリの攻撃を効果的に阻止できる。ただし、該膜厚が 5 0 nm を超えるとパターニング性が低下する。

【0070】例 1 1 ~ 1 5 に示すように、金属層を多層構成や傾斜組成構成とすることで可視光透過率の向上、低抵抗化が図れる。他方、例 2 0 に示す  $\text{Ag}$  を主成分とする膜を  $\text{ITO}$  膜で挟んだ構成を有する膜では、耐アルカリ性には優れるが、金属膜と  $\text{ITO}$  膜との界面での剥離が激しく、所望の電極パターンが得られず、かつ、耐湿性テストについても直径 1 mm 以上の輝点（欠点）が多数発生し、良好な結果は得られなかった。

【0071】次に、第二のパターニング方法として、ガラス基板 3 9 上に、カラーフィルタ層 7、およびカラーフィルタの保護と平滑化のためのアクリル系透明樹脂保

護層 8、そしてシリカからなる無機中間層 9 があらかじめ形成された基体 1 上に、ノボラック系樹脂からなるフォトリソグレイスを塗布し、通常のフォトリソグラフィ法によりライン幅  $130 \mu\text{m}$ 、スペース幅  $20 \mu\text{m}$  となるストライプ状パターン 2 6 を形成した後（図 8（a））、例 1 ~ 1 8 に示す構成の透明導電膜を直流スパッタリングにより形成した。基板加熱は行わなかった（図 8（b））。その後、超音波振動を加えながら、 $\text{NaOH}$  の水溶液により、透明導電膜の不要な部分をレジストごと剥離し、所望の電極パターンを形成した（図 8（c））。

【0072】その結果、いずれの場合についてもスペース部に透明導電膜の残渣は一切見られず、エッジ形状も非常にシャープで、しかもパターン幅の寸法精度も  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  程度と良好なものが得られた。

【0073】また、ガラス基板上に例 1 ~ 1 8 に示す構成の透明導電膜を直流スパッタリングにより、基板加熱を行わずに形成した。一部の膜については、成膜後に大気中で、 $250^\circ\text{C}$ 、3 0 分間の熱処理を行った。その後、レジストを塗布し、図 9（b）に示すような TFT 型 LCD 用のソース 3 4、ドレイン 3 3、および画素電極（ $\text{InSn, O}_v$ ）3 3 を模したレジストパターンを形成した。

【0074】さらに、図 1 0 に示すようなドライエッチング装置を用いて、 $\text{HI}$ （ヨウ化水素）と  $\text{Ar}$  ガスを用いて電極パターン形成を試みた。その結果、パターンエッジ形状はシャープで、エッチング残渣等は見られず、サイドエッチング量も  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  程度と TFT 型 LCD 用ソース、ドレイン、および画素電極としては満足できる結果が得られた。図 1 0 において、3 5 は RF 電源、3 6 はカソード電極、3 7 はサンプル、3 8 はアノード電極を示す。

【0075】

【表 1】

	層構成 混合 1 : I n と Z n の原子比が 4 : 6 の混合物 混合 2 : I n と Z n の原子比が 8 : 2 の混合物 混合 3 : I n と Z n の原子比が 9 : 1 の混合物 多層 1 : I T O ( 3 n m ) と G Z O ( 7 n m ) の多層構成 多層 2 : I T O ( 7 n m ) と G Z O ( 3 n m ) の多層構成	熱処理	抵 抗 $\Omega / \square$	可視光 透過率 %	パターニ ング	耐湿性 40. °C、 90%RH、 1 週間	耐アルカリ 性
例 1	基体/混合 2 / 1%PdAg/混合 2 ( 16 ) / ( 11 ) / ( 38 )	無し	3 . 6	74. 3	○	○	B
例 2	基体/多層 2 / 1%PdAg/多層 2 ( 16 ) / ( 11 ) / ( 38 )	無し	3 . 5	74. 5	○	○	B
例 3	基体/混合 2 / 1%PdAg/混合 2 ( 16 ) / ( 11 ) / ( 38 )	有り	3 . 0	75. 4	○	○	B
例 4	基体/混合 1 / 1%PdAg/混合 1 ( 16 ) / ( 11 ) / ( 38 )	有り	3 . 1	75. 3	○	○	C
例 5	基体/多層 2 / 1%PdAg/多層 2 ( 16 ) / ( 11 ) / ( 38 )	有り	2 . 9	75. 2	○	○	B
例 6	基体/多層 1 / 1%PdAg/多層 1 ( 16 ) / ( 11 ) / ( 38 )	有り	3 . 0	75. 2	○	○	C
例 7	基体/混合 2 / 1%PdAg/混合 2 / 混合 3 ( 16 ) / ( 11 ) / ( 18 ) / ( 20 )	有り	3 . 1	75. 3	○	○	A
例 8	基体/多層 2 / 1%PdAg/多層 2 / I T O ( 16 ) / ( 11 ) / ( 18 ) / ( 20 )	有り	3 . 0	75. 1	○	○	A
例 9	基体/混合 3 / 混合 2 / 1%PdAg/混合 2 ( 6 ) / ( 10 ) / ( 11 ) / ( 38 )	有り	3 . 1	75. 3	○	○	B

【 0 0 7 6 】

【表 2】

例 1 0	基体/ I T O / 多層 2 / 1%PdAg/多層 2 ( 6 ) / ( 10 ) / ( 11 ) / ( 38 )	有り	3 . 1	75. 2	○	○	B
例 1 1	基体/混合 2 / Pd / Ag / Pd / 混合 2 ( 16 ) / ( 0. 5 ) / ( 10 ) / ( 0. 5 ) / ( 38 )	有り	2 . 8	75. 7	○	○	B
例 1 2	基体/混合 2 / Pd / Ag / Pd / Ag / Pd / 混合 2 ( 16 ) / ( 0. 5 ) / ( 5 ) / ( 0. 5 ) / ( 5 ) / ( 0. 5 ) / ( 38 )	有り	2 . 9	75. 5	○	○	B
例 1 3	基体/混合 2 / Au / Ag / Au / Ag / Au / 混合 2 ( 16 ) / ( 0. 5 ) / ( 5 ) / ( 0. 5 ) / ( 5 ) / ( 0. 5 ) / ( 38 )	有り	2 . 7	75. 8	○	○	B
例 1 4	基体/混合 2 / Pdリッチ/Agリッチ/Pdリッチ/混合 2 / 混合 3 ( 40 ) / ( 1 ) / ( 9 ) / ( 1 ) / ( 20 ) / ( 20 ) Pdリッチ: Pd ( 5 ) 0 % 以上の層、 Agリッチ: Ag ( 5 ) 0 % 以上の層	有り	2 . 9	75. 5	○	○	A
例 1 5	基体/混合 2 / Pd / Ag / Pd / 混合 2 / Pd / Ag / Pd / 混合 2 ( 40 ) / ( 0. 5 ) / ( 10 ) / ( 0. 5 ) / ( 90 ) / ( 0. 5 ) / ( 10 ) / ( 0. 5 ) / ( 40 )	有り	1 . 9	73. 8	○	○	B
例 1 6	基体/混合 2 / 1%PdAg/混合 2 / 1%PdAg/混合 2 / I T O ( 40 ) / ( 11 ) / ( 90 ) / ( 11 ) / ( 20 ) / ( 20 )	有り	2 . 1	73. 3	○	○	A
例 1 7	基体/混合 2 / 1%AuAg/混合 2 / 1%AuAg/混合 2 / 混合 3 ( 40 ) / ( 11 ) / ( 90 ) / ( 11 ) / ( 20 ) / ( 20 )	有り	1 . 9	74. 0	○	○	A
例 1 8	基体/多層 2 / 1%PdAg/多層 2 / 1%PdAg/多層 2 / I T O ( 40 ) / ( 11 ) / ( 90 ) / ( 11 ) / ( 40 ) / ( 20 )	有り	2 . 0	73. 5	○	○	A
例 1 9	基体/ G Z O / 1%PdAg/ G Z O ( 16 ) / ( 11 ) / ( 38 )	有り	3 . 0	75. 4	○	○	D
例 2 0	基体/ I T O / 1%PdAg/ I T O ( 16 ) / ( 11 ) / ( 38 )	有り	3 . 6	76. 0	×	×	A

【 0 0 7 7 】

【表 3】

耐アルカリ性の判定	1wt%NaOH 室温、10分	1wt%NaOH 室温、20分	3wt%NaOH 室温、20分	3wt%NaOH 60℃、20分
A	OK	OK	OK	OK
B	OK	OK	OK	NG
C	OK	OK	NG	NG
D	OK	NG	NG	NG
パターンニング性の判定		耐湿性の判定		
○：サイドエッチ2～4μm程度 パターン形状良好、残渣なし		○：0.5mm以上の欠点なし		
×：サイドエッチ10μm以上 パターン剥離発生		×：1mm以上の欠点発生		

【0078】

【表4】

酸		塩 酸 (室温)				
酸化剤		0.01M未満	0.01～0.1M	0.1～5M	5～6M	6M超過
塩化第二鉄	0.0001M 未満	× エッチング進まず	× サイドエッチ大	× サイドエッチ大	× サイドエッチ大	× サイドエッチ大
	0.0001M から 0.01M	× エッチング進まず	○ Ag微少残渣発生 ややサイドエッチ大きい	○ Ag微少残渣発生 ややサイドエッチ大きい	○ Ag微少残渣発生 ややサイドエッチ大きい	× サイドエッチ大
	0.01M から 1.5M	× エッチング進まず	○ ややサイドエッチ大きい	◎ 非常に良好	○ ややサイドエッチ大きい	× サイドエッチ大
	1.5M 超過	× エッチング進まず	× サイドエッチ大	× サイドエッチ大	× サイドエッチ大	× エッチング速度大、制御困難
酸		臭化水素酸 (室温)				
酸化剤		0.01M未満	0.01～3M	3～9M	9M超過	
塩化第二鉄	0.0001M 未満	× エッチング進まず	× サイドエッチ大	× サイドエッチ大	工業的なHBr入手できず、 実施困難と判断した。	
	0.0001M から 0.0005M	× エッチング進まず	○ Ag微少残渣発生 ややサイドエッチ大きい	○ Ag微少残渣発生 ややサイドエッチ大きい		
	0.0005M から 0.5M	× エッチング進まず	○ ややサイドエッチ大きい	◎ 非常に良好		
	0.5M 超過	× エッチング進まず	× サイドエッチ大	× サイドエッチ大		

【0079】

【表5】

塩化第二鉄 (室温)		
0.01M未満	0.01～6M	6M超過
× エッチング進まず	◎ 非常に良好	× エッチング速度大、制御困難

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、透明導電膜の合計膜厚 40  
が300nm以下で、シート抵抗値3Ω/□以下という  
低抵抗が容易に実現でき、しかも耐アルカリ性や耐湿  
性などの耐久性に優れる透明導電膜が提供できる。

【0081】また、本発明の電極形成方法によれば、安  
価で精度のよい電極の加工を行うことができる。

【0082】本発明の透明導電膜は、ガラス上以外に、  
成膜温度の低い(100℃以下)プラスチック上や、カ  
ラーLCD用のカラーフィルタ付き基板上(250℃以  
下)にも形成可能なことから、LCDをはじめとして、  
エレクトロルミネッセンスディスプレイ、プラズマディ 50

スプレイ、またはエレクトロクロミック素子などの低抵  
抗を必要とする電子ディスプレイ用の透明電極膜として  
最適で、従来に比較し低コストで提供できる。特に、単  
純マトリックス型LCDにおいては、表示面積の大型  
化、クロストーク低減などの表示品位向上に優れた効果  
を発揮する。

【0083】また、TFT型LCDにおいても、ソース  
電極、かつドレイン電極、かつ画素電極として用いるこ  
とによって、ソース、ドレイン、画素電極の一括成膜、  
および一括パターンニングが可能となり、生産性向上や欠  
陥の低減に優れた効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 (a) 本発明の 3 層膜系透明導電膜の一例の断面模式図、(b) 本発明の 5 層膜系透明導電膜の一例の断面模式図。

【図 2】 本発明に使用されるカラー LCD 用基板の断面模式図。

【図 3】 本発明の酸化物質が多層構造である透明導電膜の一例の断面模式図。

【図 4】 (a) 本発明の最上の透明酸化物質層が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  を主成分とする膜と  $\text{ZnO}$  を主成分とする膜との多層膜からなる層であって、基体から遠ざかる方向にある膜ほど  $\text{In}_2\text{O}_3$  の含有量が増加するように膜を重ねた多層膜からなる透明導電膜の一例の断面模式図、(b) 本発明の最上の透明酸化物質層が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZnO}$  との混合酸化物質層であって、基体と遠ざかる方向に行くにしたがって、膜厚方向に  $\text{In}_2\text{O}_3$  含有量が増加する傾斜組成を有する層からなる透明導電膜の一例の断面模式図、(c) 本発明の基体に最も近い透明酸化物質層が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  を主成分とする膜と  $\text{ZnO}$  を主成分とする膜との多層膜からなる層であって、基体に近づく方向にある膜ほど  $\text{In}_2\text{O}_3$  の含有量が増加するように膜を重ねた多層膜からなる透明導電膜の一例の断面模式図、(d) 本発明の基体に最も近い透明酸化物質層が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{ZnO}$  との混合酸化物質層であって、基体に近づく方向に行くにしたがって、膜厚方向に  $\text{In}_2\text{O}_3$  含有量が増加する傾斜組成を有する層からなる透明導電膜の一例の断面模式図。

【図 5】 (a) 本発明の  $\text{Ag}$  を含有する金属層と酸化物質層の界面に  $\text{Ag}$  以外の他の金属が介在する透明導電膜の一例の断面模式図、(b) 本発明の  $\text{Ag}$  を含有する金属層と酸化物質層の界面に  $\text{Ag}$  以外の他の金属組成比率が高い傾斜組成金属膜を使用した透明導電膜の一例の断面模式図。

【図 6】 (a) 本発明の金属層が多層構造である透明導電膜の一例の断面模式図、(b) 本発明の金属層が  $\text{Ag}$  と  $\text{Ag}$  以外の金属の傾斜組成金属膜である透明導電膜の一例の断面模式図。

【図 7】 エッチング残渣が生じた様子を示す模式図。

【図 8】 本発明のパターニング方法を示す模式図。

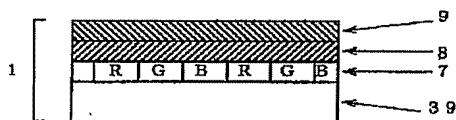
【図 9】 (a) 従来例に関わる TFT 型 LCD 用電極配線の模式図、(b) 本発明の実施形態に関わる TFT 型 LCD 用電極配線の模式図。

【図 10】 実施例において使用するドライエッチング装置の模式図。

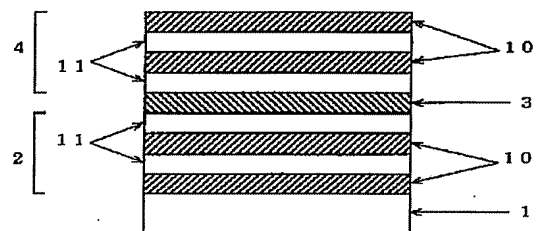
【符号の説明】

- 1 : 基体、
- 2、4、6 : 透明酸化物質層、
- 3、5 :  $\text{Ag}$  を含有する金属層、
- 7 : カラーフィルタ層、
- 8 : 透明樹脂保護層、
- 9 : 無機中間層、
- 10 :  $\text{In}_2\text{O}_3$  を主成分とする膜、
- 11 :  $\text{ZnO}$  を主成分とする膜、
- 12 :  $\text{In}$  の含有量が 13 より少ない膜、
- 13 :  $\text{In}$  の含有量が 12 より多い膜、
- 14 :  $\text{In}$  の含有量が 50 原子%未満の部分、
- 15、17、21 :  $\text{Ag}$  以外の他の金属層、
- 16、22 :  $\text{Ag}$  を含有する金属層、
- 18、20、23、24 :  $\text{Ag}$  以外の他の金属組成比が 50 % 以上の金属層、
- 19 :  $\text{Ag}$  の組成比が 50 % 以上の金属層、
- 25 : エッチング残渣、
- 26 : レジスト、
- 27 : ゲート電極、
- 28 : ゲート絶縁膜、
- 29 : 半導体層、
- 30 : 画素電極、
- 31 : ドレイン電極、
- 32 : ソース電極、
- 33 : 画素電極一体化ドレイン電極、
- 34 : ソース電極、
- 35 : RF 電源、
- 36 : カソード電極、
- 37 : サンプル、
- 38 : アノード電極、
- 39 : ガラス基板、
- 40 :  $\text{In}$  の含有量が 50 原子%以上の部分。

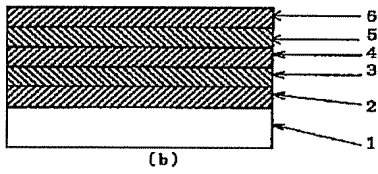
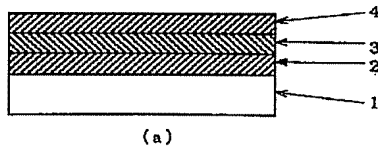
【図 2】



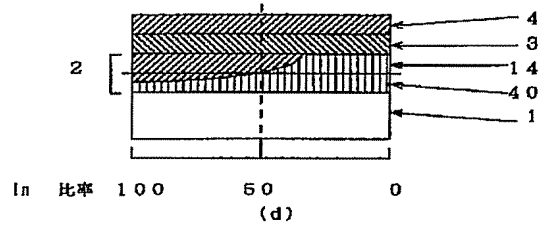
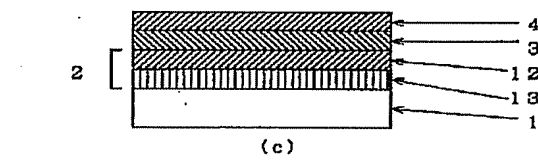
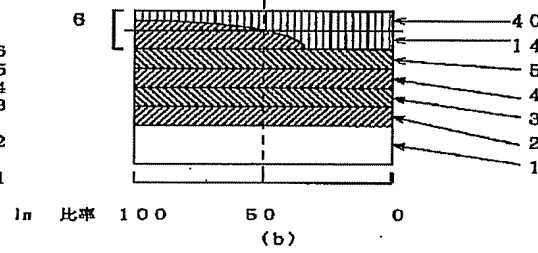
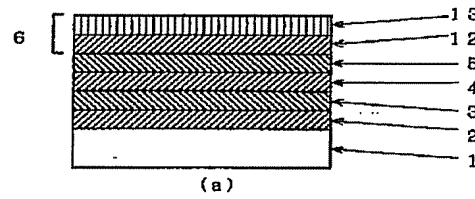
【図 3】



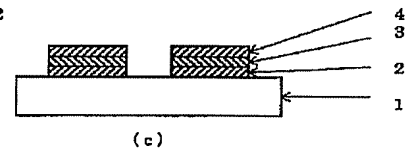
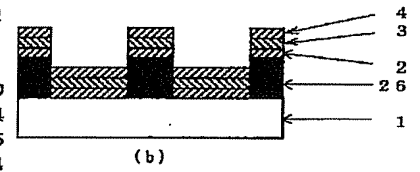
【図 1】



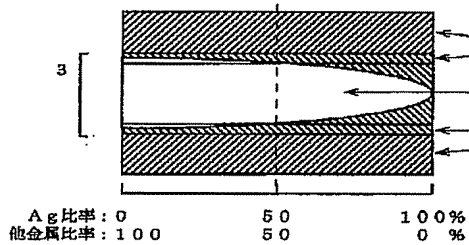
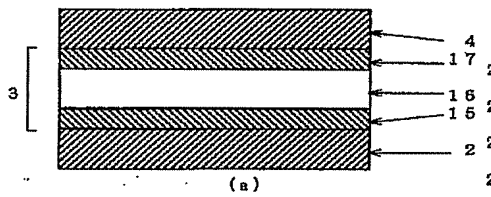
【図 4】



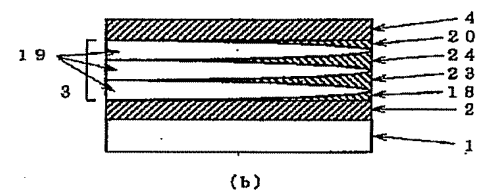
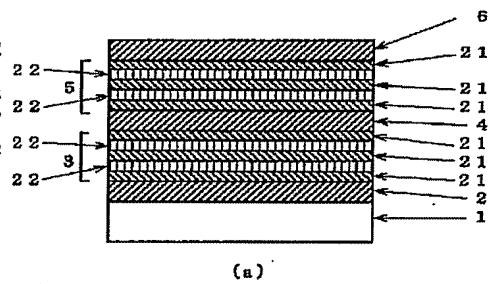
【図 8】



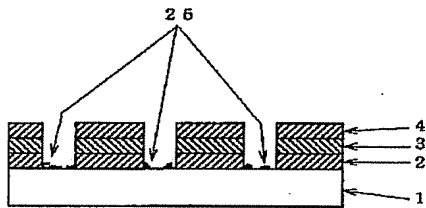
【図 5】



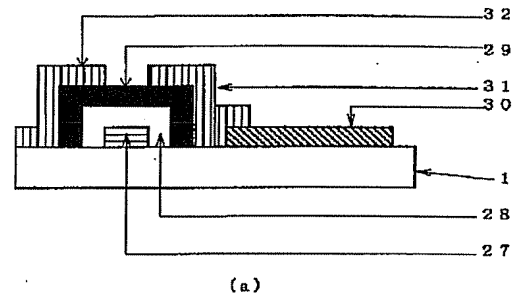
【図 6】



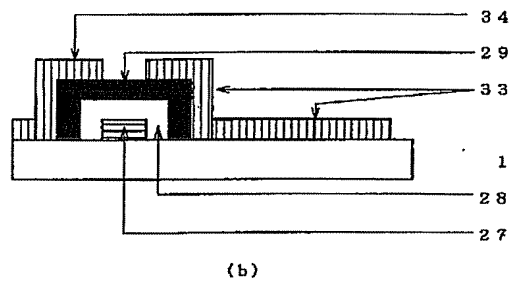
【図 7】



【図 9】

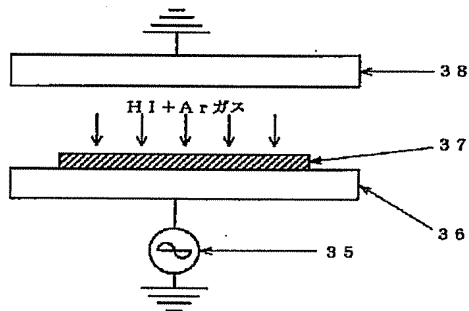


(a)



(b)

【図 10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

H 0 1 B 5/14

H 0 1 J 9/02

// H 0 5 B 33/28

F I

H 0 1 B 5/14

H 0 1 J 9/02

H 0 5 B 33/28

A

F

(72) 発明者 河村 有紀

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 西村 啓道

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内